

Title: Gallium nitride film preparing technology and special equipment

Application Number	00131158	Application Date	2000.11.17
Publication Number	1308145	Publication Date	2001.08.15
Priority Information			
International Classification	C23C14/06;C23C14/35;H01L21/203		
Applicant(s) Name	Wuhan Univ.		
Address			
Inventor(s) Name	Fan Xiangjun;Meng Xianguan;Peng Yougui		
Patent Agency Code	42200	Patent Agent	huang jianhan
Abstract			

The present invention discloses a preparation method of gallium nitride film and its special-purpose equipment. It uses high purity gallium and nitrogen gas as source substance, and adopts double flow gas-supplying mode to transfer the ionized reaction gas with chemical activity into sedimentation area. Under the condition of lower temp (500-600 deg.C) the energy-carrying gallium ionogen cluster beam and N(+) ion beam are made to produce chemical reaction on the substrate to produce gallium nitride crystal film. Said invention also provides the method for implementing growth of gallium nitride crystal film on the Si substrate by using ZnO as buffer layer so as to further reduce its production cost.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 14/06

C23C 14/35 H01L 21/203

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00131158.1

[43] 公开日 2001 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 1308145A

[22] 申请日 2000.11.17 [21] 申请号 00131158.1

[71] 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

[72] 发明人 范湘军 孟宪权 彭友贵 吴大维

[74] 专利代理机构 武汉大学专利事务所

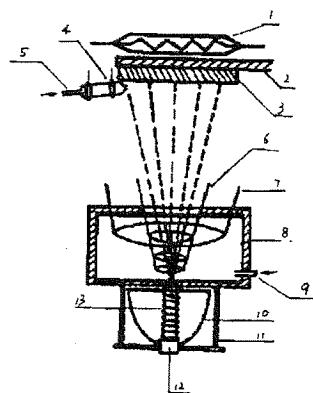
代理人 黄建汉

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 氮化镓薄膜制备技术及专用装置

[57] 摘要

本发明公开了一种氮化镓薄膜的制备方法和专用设备，它以高纯镓和氮气作为源物质，采用双流供气方式，向沉积区输送经过离化的具有化学活性的反应气体，在较低温度(500—600℃)下，通过载能镓离化团簇束和N⁺离子束直接在衬底进行化学反应生成氮化镓晶体薄膜。本发明还提出用ZnO作缓冲层实现在Si衬底上生长氮化镓晶体膜，进一步降低了氮化镓薄膜的生产成本。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

000·11·23

权 利 要 求 书

-
- 1、一种制备氮化镓薄膜的装置，该装置安装在高真空镀膜机真空室中，由蒸发室、离化室、射频离子枪、样品架和加热碘钨灯组成，其特征在于：蒸发室中心部位有细颈喷嘴石英坩埚，坩埚喷嘴朝上，外绕螺旋状电热钨丝，钨丝电流 0—200A 连续可调；坩埚及电热丝外加多层不锈钢反射层作热屏蔽，并内置铂—铑热电偶测温；离化室为一不锈钢圆筒，上顶中央开有一个园孔，以引出离化团簇，下底与蒸发室相连，并使石英坩埚喷嘴对准离化室中轴；沿中轴置有螺旋状阳极并外套环形电子枪，均用钨丝绕成，其中电子枪的加热电流 0—30A 可调，阳极电压 0—300V 可调；离化室侧壁有氮气进气孔，阳极和电子枪正面放置样品架，上加负高压，后面用两只 1000W 碘钨灯对样品进行辐射加热；在样品架的正面水平方向放置有射频离子枪，射频功率由两个环形铜电极以电容耦合方式输入。
 - 2、一种氮化镓薄膜的制备方法，其特征在于：它是在清洁的硅为衬底的材料表面，用直流平面磁控溅射镀膜的方法，沿 C 轴高取向制备 ZnO 缓冲层，再将 ZnO/Si 样片放入权利要求 1 所述装置中，用双气流反应团簇束沉积技术在样片表面制备出氮化镓薄膜
 - 3、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于：所述的 ZnO 缓冲层的制备中，溅射靶由纯度为 95% 以上的 Zn 粉锻压烧制而成，真空室内输入 Ar+O₂ 混合气体，工作气压为 10—20Pa，衬底加热温度为 300—400℃。
 - 4、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于：所述的氮化镓薄膜层的制备方法是将 ZnO/Si 样片放入权利要求 1 所述装置的样品架上，将真空室抽至 1—3×10⁻³Pa，从下进气口输入高纯 N₂ 气，真空室气压达 1—3×10⁻²Pa；环形电子枪通以 20—30A 电流呈白炽状发射热电子，阳极电压 100—200V，使 N₂ 离化，在 1000V 加速电压下引出 N₂⁺、N⁺，对样品进行轰击；打开碘钨灯进行烘烤，去除样品表面吸附的气体及沾污；将坩埚加热至 900—1000℃，蒸发高纯镓源；从上进气口通入 N₂ 气，打开射频电源，加速电压降至 100—200V；调节碘钨灯使衬底温度保持在 500—600℃，2 小时左右即可生成氮化镓薄膜层。

说 明 书

氮化镓薄膜制备技术及专用装置

本发明涉及一种氮化镓薄膜的制备技术及专用装置，特别是一种双气流离化团簇束沉积氮化镓薄膜的制备技术及专用装置。

氮化镓是一种直接能隙的宽带半导体材料，其禁带宽度为 3.39eV ，若掺入 In、Al 等元素，则随着掺杂比例不同，其禁带宽度可在 1.95eV — 3.39eV — 6.28eV 间调节，覆盖了整个可见光到紫外光波段，可以制作从紫外光到各色可见光的发光器件和激光器件。此外，氮化镓具有很高的热稳定性和化学稳定性，电子饱和速率和载流子迁移率都很高，击穿电场强度大，电学性能优异，被称为第三代半导体材料。

从 1932 年 Johnson 等首先合成氮化镓的白色粉末至今，人们探索用各种方法来制备高质量的氮化镓体单晶材料和薄膜单晶材料。但目前制备大尺寸氮化镓体单晶材料在技术上还十分困难，主要是采用异质外延技术，即在一些特定的衬底材料上生长出氮化镓外延层，主要方法有卤化物气相外延 (HVPE) 技术、金属有机化合物气相沉积 (MOCVD) 技术和分子束外延 (MBE) 技术等。其中 MOCVD 技术是目前普遍采用的技术，但该技术所用设备昂贵，工艺复杂，有害废气处理困难，并且采用蓝宝石或碳化硅单晶作衬底，致使蓝光氮化镓器件生产成本居高不下，促使人们寻求新的氮化镓制备技术。

1972 年日本东京大学高木俊宜等人最早提出用离化团簇束法 (ICB) 沉积薄膜材料的思想。1982 年他们又提出用离子注入法在玻璃基片上制备氧化锌膜，然后再用反应离化团簇束法 (RICB) 在氧化锌膜上制备氮化镓膜，并用这种材料制成 MIS 结构的兰色发光二极管 (LED) [T. Takagi et al., Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 22-1 (1983) P115]。由于当时只用了单路输入氮气的方法，制成的氮化镓薄膜中氮的含量不足，存在大量的氮空位，背景电子浓度过高，不能进行 P-型掺杂，只能制成 MIS 结构，兰色 LED 管发光效率很低，没有实用价值。1992 年中村修二用双气流金属有机物化学气相沉积方法制备出氮化镓薄膜，解决了长期困扰氮化镓薄膜质量不高的难题，并首先制成具有实用价值的 PN 结结构的兰色发光二极管 [S. Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 139]。发明人对离化团簇束技术进行了改进，于 1999 年对所作的改进进行了报道 [武汉大学学报 (自科版), 1999, (5); Chin. Phys. Lett. Vol. 16, No. 5 (1999) 367]。

本发明的目的是将双气流思想引入离化团簇束技术，以寻求一种适合工业生产的氮化镓薄膜沉积新技术，并使该技术具有制备氮化镓薄膜材料成分纯、品质

好、膜厚易于控制、沉积速率高、设备简单、操作容易、无有害废气产生、生产成本低等优点。

为实现本发明的目的，本发明的技术方案如下：

设计制作了专用的双气流反应团簇束沉积装置，该装置是安装在一台高真空镀膜机的真空室内。由蒸发室、离化室、射频离子枪、样品架和加热碘钨灯组成。蒸发室中心部位有细颈喷嘴石英坩埚，坩埚喷嘴朝上，外绕螺旋状电热钨丝，钨丝电流 0—200A 连续可调；坩埚及电热丝外加多层不锈钢反射层作热屏蔽，并内置铂—铑热电偶测温。离化室为一不锈钢圆筒，上顶中央开有一个园孔，以引出离化团簇，下底与蒸发室相连，并使石英坩埚喷嘴对准离化室中轴；沿中轴置有螺旋状阳极并外套环形电子枪，均用钨丝绕成，其中电子枪的加热电流 0—30A 可调，阳极电压 0—300V 可调；离化室侧壁有氮气进气孔，阳极和电子枪正面放置样品架，上加负高压，后面用两只 1000W 碘钨灯对样品进行辐射加热。在样品架的正面水平方向放置有射频离子枪，射频功率由两个环形铜电极以电容耦合方式输入。

在制备过程中，首先对选用的衬底 Si(111) 抛光单晶片按半导体常规工艺清洗处理，并用红外灯烘干。

将清洗好的 Si 片放入直流平面磁控溅射镀膜机的真空室中，在下述条件下制备 ZnO 缓冲层：溅射靶由纯度为 95% 以上的 Zn 粉锻压烧制而成，真空室内输入 Ar+O₂ 混合气体，工作气压为 10—20Pa，衬底加热温度为 300—400℃，制备的 ZnO 缓冲层具有沿 C 轴高取向。

将 ZnO/Si 样片放入上述专用双气流反应团簇束沉积装置中的样品架上，将真空室抽至 $1\text{--}3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。从下进气口输入高纯 N₂ 气，真空室气压达 $1\text{--}3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，环形电子枪通以 20—30A 电流呈白炽状发射热电子，阳极电压 100—200V，使 N₂ 离化，在 1000V 加速电压下引出 N₂⁺、N⁺，对样品进行轰击。打开碘钨灯进行烘烤，去除样品表面吸附的气体及沾污。20 分钟后将坩埚加热至 900—1000℃，开始蒸发高纯镓源。从上进气口通入 N₂ 气，打开射频电源，加速电压降至 100—200V。调节碘钨灯使衬底温度保持在 500—600℃。沉积时间 2 小时左右。

本发明由于采用双流输气方式，其中一路 N₂ 气进入离化室，N₂ 分子和 Ga 团簇一起受到加速电子的轰击而分解离化，形成具有化学活性的 N 原子和 N⁺ 离子束，垂直到达衬底表面。其中 N⁺ 和 N₂⁺ 离子在加速电场中获得能量，在氮化镓薄膜的生长过程中起到离子束增强沉积的作用，有利于薄膜的生长。另一路 N₂ 气从上进气口经过一射频离化枪，使反应气体等离子体化，沿和衬底表面平行方向喷向基片表面。这样，一方面增加了基片表面附近 N 的分压，改善了基片表面化学反应环境，使反应物与氮化镓膜更好地接触，另一方面反应气体中含有更多的化学活性成分，有利于氮化镓的生长。同时，由于采用高纯金属 Ga(99.999%) 和高纯 N₂

(99.999%) 作为源物质，避免使用 GaCl_3 、 TMG 、 NH_3 等化合物物质源，减少了杂质的干扰，提高了氮化镓的纯度，也避免了这些化合物剧毒、易爆、强腐蚀的有害作用，设备对防护和环保要求不高，降低了造价。

本发明提出一种用高纯 Ga 和高纯 N_2 作源物质，采用双流供输气方式，向沉积区输送经离化的具有化学活性的反应气体，在较低温度（500—600°C）下，通过载能 Ga 离化团簇束和 N^+ 离子束直接在衬底表面进行化学反应生成氮化镓晶体薄膜。本技术可用增加石英坩埚数量和增大离化室的容积方式提高生产效率，设备简单，无环境污染，可降低氮化镓的生产成本。此外，本发明提出用 ZnO 作缓冲层可实现在 Si 衬底上生长氮化镓晶体膜，是进一步降低氮化镓器件生产成本的一条可行途径。

以下结合附图和具体的实施例对本发明的技术方案作进一步说明：

图 1 为双气流反应离化团簇束沉积氮化镓薄膜装置示意图。

图 1 中 1 为加热碘钨灯，2 为样品架，3 为样品，4 为射频离化枪，5 为上进气口，6 为螺旋状阳极，7 为环形热阴极电子枪，8 为离化室外壳，9 为下进气口，10 为不锈钢反射层，11 为蒸发室外壳，12 为石英坩埚，13 为电热丝。

实施例 1

选用 $5 \times 5\text{mm}^2$ Si (111) 抛光单晶片作衬底。镀膜前作如下清洁处理：(1) 将 Si 片放入丙酮中超声波清洗 10 分钟，用去离子水冲洗；(2) 放入 1 号清洗液 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3:$ 去离子水 = 1:1:8) 中煮沸 3 分钟，再在去离子水中煮沸数次；(3) 放入 2 号清洗液 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:$ 去离子水 = 1:1:8) 中煮沸 6 分钟，再在去离子水中煮沸几次，淋洗干净，用红外灯烘干。

将清洗好的 Si 片放入直流平面磁控溅射镀膜机真空室制备 ZnO 缓冲层。溅射靶由纯度为 95% 的 Zn 粉锻压烧制而成。输入 $\text{Ar}+\text{O}_2$ (1:1) 混合气体。背景真空中度为 $5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，工作气压为 10Pa 。衬底加热温度为 300°C 。溅射电流 40mA ，溅射功率 20W ，溅射时间 1 小时。制备的 ZnO 缓冲层具有沿 C 轴高取向。

将 ZnO/Si 样片放入离化团簇束沉积装置真空室中，真空抽至 $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。从下进气口输入 N_2 气，真空室气压达 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，环形电子枪通以 25A 电流呈白炽状发射热电子，阳极电压 150V ，使 N_2 离化。在 1000V 负高压下引出 N^+ 、 N_2^+ ，对样品进行轰击。打开碘钨灯进行烘烤，去除样品表面吸附的气体及沾污。20 分钟后将坩埚加热至 960°C ，开始蒸发 Ga 源。从上进气口通入 N_2 气，打开射频电源，加速电压降至 150V 。调节碘钨灯使衬底温度保持在 550°C 。沉积时间 2 小时左右。

00-11-23

说 明 书 附 图

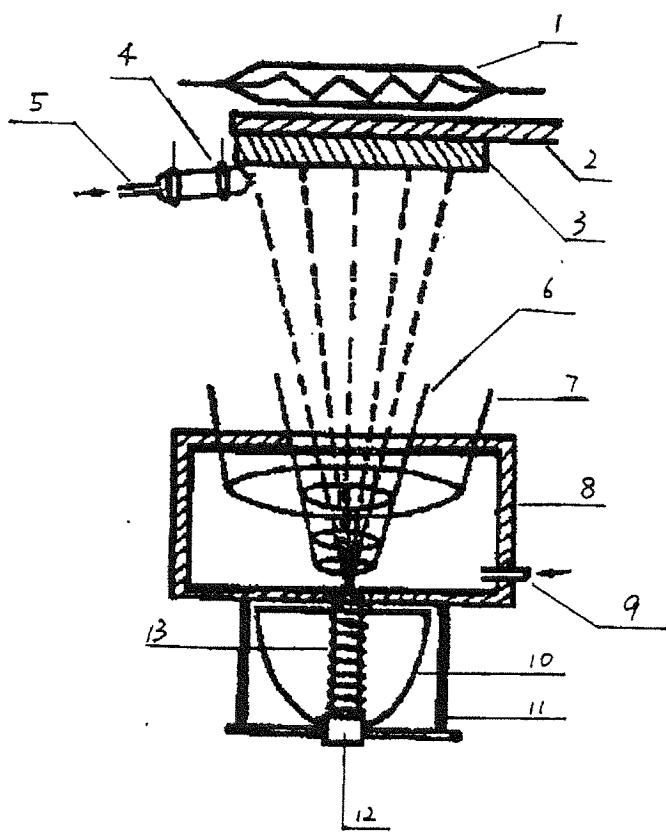


图 1